

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
25 January 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 01/05366 A1**

- (51) International Patent Classification<sup>7</sup>: **A61K 7/42**
- (21) International Application Number: **PCT/US00/19459**
- (22) International Filing Date: **14 July 2000 (14.07.2000)**
- (25) Filing Language: **English**
- (26) Publication Language: **English**
- (30) Priority Data:  
60/144,264 **15 July 1999 (15.07.1999)** US
- (71) Applicant: **PLAYTEX PRODUCTS, INC. [US/US]**; 300 Nyala Farms Road, Westport, CT 06880 (US).
- (72) Inventors: **RUSSO, Thomas; 27 Woodside Avenue, Newton, NJ 07860 (US). HOURIHAN, Joseph; 28 Woodlawn Terrace, Cedar Grove, NJ 07009 (US). SANOGUEIRA, James; 4 Kimmissey Court, Suffern, NY 10901 (US).**
- (74) Agent: **RUGGIERO, Charles, N., J.; Ohlandt, Greeley, Ruggiero & Perle, L.L.P., 9th floor, One Landmark Square, Stamford, CT 06901-2682 (US).**
- (81) Designated States (*national*): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— *With international search report.*

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

**WO 01/05366 A1**

(54) Title: **SUNSCREEN AEROSOL COMPOSITION**

(57) Abstract: The present invention is a sunscreen composition in the form of an aerosol that foams. The composition contains a sunscreen agent, an emulsifier, a foam builder/stabilizer, a counterion, and a propellant. In addition, the ratio of the foam builder/stabilizer to counterion is about 1:4 to about 5:1.2 to ensure the foam quality and integrity.

Express Mail No.  
**EV371754095US**

## SUNSCREEN AEROSOL COMPOSITION

### BACKGROUND OF THE INVENTION

#### I. Field of the Invention

5       The present invention relates to sunscreens. More particularly, the present invention relates to sunscreen compositions dispensed in the form of an aerosol product that foams.

#### II. Description of the Prior Art

10      Sunscreen compositions are applied to the skin to protect the skin from the sun's ultraviolet rays that can lead to erythema, a reddening of the skin also known as sunburn. Sunlight or ultraviolet radiation in the UV-B range has a wavelength of 290nm to 320nm and is known to be the primary cause of sunburn. Ultraviolet rays at a wavelength of 320nm to 400nm, 15     known as UV-A radiation, produces tanning of the skin. However, in the process of doing so, the UV-A rays can damage or harm the skin.

20      Besides the immediate malady of sunburn, excessive sunlight exposure can lead to skin disorders. For instance, prolonged and constant exposure to the sun may lead to actinic keratoses and carcinomas. Another long-term effect is premature aging of the skin. This condition is characterized by skin that is wrinkled, cracked and has lost its elasticity.

25      As stated above, sunscreens are typically formulated with the goal of inhibiting skin damage from the sun's rays. The sunscreen composition filters or blocks the harmful UV-A and UV-B rays that can damage and harm the skin. It is believed that sunscreen agents accomplish this by absorbing the UV-A and/or UV-B rays.

30      In general, sunscreen compositions are oil and water emulsions. In this system, the UV-absorbing compounds are typically incorporated into the oil phase.

Sunscreens may also include physical or inorganic metal oxides that block the sun's rays. Titanium dioxide and zinc oxide are commonly used for this purpose.

- 5 Consumers consider many factors when purchasing a sunscreen product. One of the most important considerations is the sun protection factor (SPF). This determines the amount of protection that the sunscreen composition provides over a given period of time. There are many to choose from and selection will be based upon the consumer's needs. The  
10 consumer also gives consideration to the substantivity of the product, that is how durable is the product after applying it over the skin. This effects how often the composition will need to be applied when the consumer is out in the sun. A third consideration is product feel and how well the product spreads over the skin. Typically, consumers want a product that  
15 feels smooth and silky and be applied in a smooth continuous film over the skin. Another factor is the shelf life of the product, which is determined by the chemical and physical stability of the sunscreen composition. In addition, product form will also play a part since there is a variety of choices such as lotions, gels, creams, sprays, and aerosols that are available.  
20 Form preference could ultimately determine whether the consumer decides to purchase the product.

- The unique product forms can be appealing to many consumers who are looking for something different. Sunscreens that are made in the form  
25 of an aerosol are not commonplace, particularly, aerosols that deliver the product as a foam.

#### BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

- It is an object of the present invention to provide a sunscreen  
30 composition that is dispensed as an aerosol product in the form of a foam.

It is also an object of the present invention to provide such a sunscreen composition that delivers superior foam quality.

It is another object of the present invention to provide such a sunscreen composition that is effective in protecting the skin against UV-A and UV-B rays.

5 It is still another object of the present invention to provide such a sunscreen composition that spreads uniformly over the skin.

To accomplish the foregoing objects and advantages, the present invention, in brief summary, is a sunscreen composition that is dispensed 10 as an aerosol product. The composition contains a sunscreen agent, an emulsifier, a foam builder/stabilizer, a counterion, and a propellant. In a preferred embodiment, the sunscreen composition also contains an emollient, a humectant, a preservative/antioxidant, and water.

15 Furthermore, the ratio of the foam builder/stabilizer to counterion must be about 1:4 to about 5:1.2. More preferably, the ratio is about 1:1 to about 5:1.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

20 The present invention is a sunscreen composition in the form of an aerosol comprising a sunscreen agent, an emulsifier, a foam builder/stabilizer, a counterion, and a propellant.

#### Sunscreen agents

25 The sunscreen agents that can be used in the present invention must be capable of absorbing or blocking the harmful effects of ultraviolet radiation. In addition, they must be non-toxic and non-irritating when applied to the skin. Suitable sunscreen agents include, for example, para-aminobenzoic acid (PABA), benzophenone-1, benzophenone-2, 30 benzophenone-3, benzophenone-4, benzophenone-6, benzophenone-8, benzophenone-12, methoxycinnamate, ethyl dihydroxypropyl-PABA, glyceryl PABA, homosalate, methyl anthranilate, octocrylene, octyl dimethyl PABA, octyl methoxycinnamate, octyl salicylate, PABA, 2-phenylbenzimidazole-5-sulphonic acid, triethanolamine salicylate, 3-(4-

methylbenzylidene)-camphor, red petrolatum, and mixtures thereof. The preferred sunscreen agents are octyl methoxycinnamate, octyl salicylate, benzophenone-3, and mixtures thereof.

5       The sunscreen agents may be present in an amount about 1 wt.% to about 40 wt.% of the total weight of the composition of the present invention. The total amount of sunscreen agents in the composition will depend upon the sun protection factor (SPF) desired. Normally, the higher the SPF, the greater the total amount of sunscreen agents. Preferably, the 10 sunscreen agents are included at about 4 wt.% to about 30 wt.%.

#### Emulsifiers

An emulsifier is an essential component of the present invention. An emulsifier enables two or more immiscible liquids to be combined 15 homogeneously, while increasing the viscosity of the composition. Moreover, the emulsifier acts to stabilize the composition. Emulsifiers that may be used in the present invention include sorbitan oleate, sorbitan sesquioleate, sorbitan isostearate, sorbitan trioleate, polyglyceryl-3-diisostearate, polyglycerol esters of oleic/isostearic acid, polyglyceryl-6 20 hexaricinolate, polyglyceryl-4-oleate, polyglyceryl-4 oleate/PEG-8 propylene glycol cocoate, oleamide DEA, sodium glycetyl oleate phosphate, hydrogenated vegetable glycerides phosphate and mixtures thereof.

25       Furthermore, one or more synthetic polymers may be used as an emulsifier. For example, PVP Eicosene copolymer, acrylates/C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> alkyl acrylate crosspolymer, acrylates/steareth-20 methacrylate copolymer, PEG-22/dodecyl glycol copolymer, PEG-45/dodecyl glycol copolymer, and mixtures thereof.

30

The preferred emulsifiers are PVP Eicosene copolymer, acrylates/C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> alkyl acrylate crosspolymer, PEG-20 sorbitan isostearate, sorbitan isostearate, and mixtures thereof.

The one or more emulsifiers are present in a total amount about 0.01 wt.% to about 15 wt.% of the total weight of the composition of the present invention. Preferably, about 0.1 wt.% to about 3 wt.% of emulsifiers are used.

5

#### Foam Builder/Stabilizer

The composition of the present invention must include a foam builder/stabilizer. The preferred foam builder/stabilizer is cetyl phosphate, DEA cetyl phosphate, TEA myristate, TEA stearate, magnesium stearate, sodium stearate, potassium laurate, potassium ricinoleate, sodium cocoate, sodium tallowate, potassium castorate, sodium oleate, and mixtures thereof. The foam builder/stabilizer in an amount about 0.1 wt.% to about 5 wt.% must be added to the composition of the present invention. Preferably, the foam builder/stabilizer is present in an amount about 0.1 wt.% to about 3 wt.%.

#### Counterions

Counterions are in the composition of the present invention to neutralize components such as an emulsifier and a foam builders/stabilizer.

Sodium hydroxide, potassium hydroxide, diethanolamine, triethanolamine, aminomethyl propanol, trisodium ethylenediaminetetraacetic acid, and mixtures thereof, are examples of suitable counterions used in the present invention. The preferred counterion is triethanolamine.

Counterion is present in an amount about 0.01 wt.% to about 8 wt.% in the composition of the present invention. Preferably, counterion is present in an amount about 1 wt.% to about 5 wt.%.

A critical feature of the present invention is the ratio of the foam builder/stabilizer to counterion. To ensure superior foam quality and integrity, the ratio must be about 1:4 to about 5:1.2. Preferably, the ratio is about 1:1 to about 5:1.

#### Propellant

The propellant must be capable of producing a sufficient pressure for expelling the composition from an aerosol container. Furthermore, the propellant must be non-irritating, non-toxic and compatible with the ingredients used in the composition. Suitable propellants are butane, 5 isobutane, propane, dimethyl ether, dichlorodifluoromethane, tetrafluoromethane, dichlorotetrafluoroethane, chlorodifluoromethane, chlorodifluoroethane, difluoroethane, and mixtures thereof. The preferred propellant of the present invention is a blend of isobutane and propane, commonly known as A-46 propellant. Propellant is present in the range 10 about 3 wt.% to about 15 wt.% of the present invention. Preferably, the propellant is about 5 wt.% to about 9 wt.%.

#### Water

The composition of the present invention optionally can have water. 15 Water can be present in an amount up to about 80 wt.%, preferably, from 30 wt.% to 70 wt.% of water.

#### Emollients

The present composition may additionally contain one or more 20 emollients. An emollient provides a softening or soothing effect on the skin surface and is generally considered safe for topical use. Emollients also help control the rate of evaporation and the tackiness of the composition. Preferred emollients include mineral oil, lanolin oil, coconut oil, cocoa butter, olive oil, aloe extracts, jojoba oils, castor oil, fatty acids such as oleic 25 and stearic, fatty alcohols such as cetyl and hexadecyl (ENJAY), diisopropyl adipate, hydroxybenzoate esters, benzoic acid esters of C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> alcohols, isononyl iso-nonanoate, alkanes such as mineral oil, silicones such as dimethyl polysiloxane, ethers such as polyoxypropylene butyl ethers and polyoxypropylene cetyl ethers, and C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> alkyl benzoates, and 30 mixtures thereof. The most preferred emollients are hydroxybenzoate esters, aloe vera, C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> alkyl benzoates, and mixtures thereof.

Emollient is present in an amount about 1 wt.% to about 20 wt.% of the total weight of the composition. The preferred amount of emollient is

about 2 wt.% to about 15 wt.%, and most preferably about 4 wt.% to about 10 wt.%.

#### Humectants

5 A moistening agent, such as a humectant, may be incorporated into the present invention. Suitable humectants include glycerin, polyethylene glycol, polypropylene glycol, sorbitol, PEG-4, and mixtures thereof.

10 One or more humectants are optionally present at about 0.5 wt.% to about 8 wt.% in the present invention. Preferably, about 1 wt.% to about 5 wt.% of humectants may be used.

#### Titanium dioxide

15 Optionally, titanium dioxide may be added to the composition of the present invention. This material is generally considered safe for topical use since it is physiologically inert and has a low degree of irritation and toxicity. It functions by reflecting and absorbing sunlight. In the present invention, the titanium dioxide is suspended throughout the composition.

20 The composition of the present invention may have about 0.5 wt.% to about 10 wt.% of titanium dioxide. Preferably, there is present about 1 wt.% to about 3 wt.% titanium dioxide.

#### Preservatives/Antioxidants

25 Optionally, preservatives/antioxidants may be in the present composition. Diazolidinyl urea, iodopropynyl butylcarbamate, vitamin E, vitamin E acetate, vitamin C, butylated hydroxytoluene, methylparaben, and mixtures thereof may be a preservative/antioxidant in the present composition.

30 One or more preservatives/antioxidants may be present in an amount about 0.01 wt.% to about 2 wt.% of the total weight of the present invention. Preferably, one or more preservatives/antioxidants are present in an amount about 0.1 wt.% to about 1 wt.%.

### Rheological Additives

The present invention may include a rheological additive, such as magnesium aluminum silicate, hydroxypropyl cellulose, carbomer, cellulose, guar gum, xanthan gum, bentonite, acrylate copolymers, and mixtures thereof. The rheological additive assists in building the viscosity of the present invention.

The rheological additive may optionally be present at about 0.05 wt.% to about 5 wt.% in the composition of the present invention.

Preferably, about 0.1 wt.% to about 2 wt.% of rheological additives are present in the present composition.

### Optional Additives

The sunscreen composition of the present invention may also contain optional additives. For instance, a fragrance, colorant, plant extract, absorbent, waterproofing agent, and mixtures thereof may be included.

### Process

The process used to manufacture the present invention must be capable of forming a homogeneous composition that can be sprayed or dispensed from an aerosol can.

Typically, aerosol products are made by filling a concentrate into a can and then filling the can with propellant under vacuum conditions.

The concentrate of the present invention may be prepared by using techniques and methods well known in the art. In general, ingredients are incorporated by mixing and applying heat if necessary, until the concentrate is uniform and homogeneous. If necessary, the concentrate may be homogenized to ensure homogeneity.

The concentrate is then placed in an aerosol can which is later filled with propellant.

Having thus described the present invention with particular reference  
5 to preferred embodiments thereof, it will be apparent that various changes  
and modifications may be made therein without departing from the spirit  
and scope of the invention as defined in the appended claims.

**WHAT IS CLAIMED IS:**

1. A sunscreen composition comprising:

- (a) a sunscreen agent;
- 5 (b) an emulsifier;
- (c) a foam builder/stabilizer;
- (d) a counterion; and
- (e) a propellant.

10 2. The composition of claim 1, wherein said ratio of foam  
builder/stabilizer to said counterion is about 1:4 to about 5:1.2.

15 3. The composition of claim 1, wherein said foam  
builder/stabilizer is selected from the group consisting of cetyl phosphate,  
DEA cetyl phosphate, sodium stearate, potassium ricinoleate, sodium  
tallowate, and mixtures thereof.

20 4. The composition of claim 1, wherein said foam  
builder/stabilizer is about 0.1 wt.% to about 5 wt.% of the total weight of the  
composition.

25 5. The composition of claim 1, wherein said counterion is  
selected from the group consisting of sodium hydroxide, potassium  
hydroxide, diethanolamine, triethanolamine, aminomethyl propanol,  
trisodium ethylenediaminetetraacetic acid, and mixtures thereof.

6. The composition of claim 1, wherein said counterion is about  
0.01 wt.% to about 8 wt.% of the total weight of the composition.

30 7. The composition of claim 1, wherein said sunscreen agent is  
about 4 wt.% to about 30 wt.% of the total weight of the composition.

8. The composition of claim 7, wherein said sunscreen agent is selected from the group consisting of benzophenone-3, octyl methoxycinnamate, octyl salicylate, homosalate, and mixtures thereof.

5 9. The composition of claim 1, wherein said emulsifier is about 0.01 wt.% to about 15 wt.% of the total weight of the composition.

10 10. The composition of claim 9, wherein said emulsifier is selected from the group consisting of PVP Eicosene copolymer, sorbitan isostearate, acrylates/C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> alkyl acrylate crosspolymer, PEG-20 sorbitan isostearate, and mixtures thereof.

11. The composition of claim 1, wherein said propellant is a blend of isobutane and propane.

15 12. The composition of claim 1, further comprising water.

13. The composition of claim 1, further comprising an emollient.

20 14. The composition of claim 13, wherein said emollient is selected from the group consisting of hydroxybenzoate esters, C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> alkyl benzoates, aloe vera, and mixtures thereof.

15. The composition of claim 1, further comprising a humectant.

25 16. The composition of claim 15, wherein said humectant is PEG-4.

30 17. The composition of claim 1, further comprising titanium dioxide.

18. The composition of claim 1, further comprising a rheological additive.

19. The composition of claim 18, wherein said rheological additive is magnesium aluminum silicate.

20. The composition of claim 1, further comprising a  
5 preservative/antioxidant.

21. The composition of claim 20, wherein said preservative/antioxidant is selected from the group consisting of diazolidinyl urea, iodopropynyl butylcarbamate, vitamin E, vitamin E acetate, vitamin C,  
10 butylated hydroxytoluene, methylparaben, and mixtures thereof.

22. The composition of claim 1, further comprising optional ingredients selected from the group consisting of a fragrance, colorant, plant extract, absorbent, waterproofing agent, and mixtures thereof.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US00/19459

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC(7) :A61K 7/42  
US CL :424/59

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 424/59

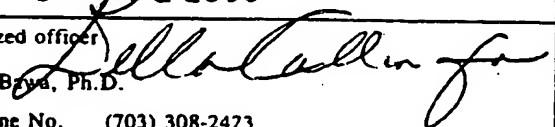
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y,P	EP 0,791,353 A1 ( SHISEIDO COMPANY LIMITED) 27 August 1999, see entire document.	1-22

<input type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input type="checkbox"/>	See patent family annex.
*	Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E"	earlier document published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"A"	document member of the same patent family
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 AUGUST 2000	30 AUG 2000
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231	Authorized officer  Raj Brava, Ph.D.
Faxsimile No. (703) 305-3230	Telephone No. (703) 308-2423

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公表

⑪ 公表特許公報 (A)

平4-506587

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 21/20  
21/302

識別記号

府内整理番号  
9171-4M  
7353-4M

審査請求有  
予備審査請求有

部門(区分) 7 (2)

⑬ 公表 平成4年(1992)11月12日

(全 8 頁)

⑭ 発明の名称 薄い絶縁体上シリコン層の製造方法

⑮ 特 願 平2-513813

⑯ 出 願 平2(1990)9月28日

⑰ 翻訳文提出日 平4(1992)3月30日

⑱ 国際出願 PCT/US90/05432

⑲ 國際公開番号 WO91/05366

⑳ 國際公開日 平3(1991)4月18日

優先権主張 ④ 1989年9月29日 ⑤ 米国(U.S.) ⑥ 414,225

⑦ 発明者 ゴッドベイ, デビット ジー アメリカ合衆国, ワシントン, デイー, シー, 20375-5000, ネイバール リサーチ ラボラトリ, コード 6816

⑧ 出願人 アメリカ合衆国 アメリカ合衆国, ワシントン, デイー, シー, 20375-5000, ネイバール リサーチ ラボラトリ,

⑨ 代理人 弁理士 桥 肇夫 外1名

⑩ 指定国 A T(広域特許), B E(広域特許), C A, C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F R(広域特許), G B(広域特許), I T(広域特許), J P, K R, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許)

最終頁に統く

請求の範囲

1. 以下の段階:

1つまたはそれ以上のケイ素基板を選択し:

該1つまたはそれ以上のケイ素基板の少なくとも1の上にケイ素とその他の非鉄元素との合金からなるエッチストップ層を形成し:

該エッチストップ層の上にケイ素キャップ層を形成し:

該ケイ素キャップ層を機械的基板に結合し; そして前記1つまたはそれ以上のケイ素基板の少なくとも1つおよび前記エッチストップ層、前記ケイ素キャップ層の下層部分を除去することなく除去し、それにより前記ケイ素キャップ層の下層部分を前記機械的基板上に残し、半導体構造を形成する

からなる、半導体構造が引抜き形成される半導体構造を形成する方法。

2. 前記エッチストップ層がケイ素-スズ合金からなる請求項1記載の方法。

3. 前記エッチストップ層がケイ素-鉛合金からなる請求項1記載の方法。

4. 前記エッチストップ層がケイ素-ゲルマニウム合金からなる請求項1記載の方法。

5. 前記ケイ素-ゲルマニウム合金が次式: Si...Ge.  
(x=0, 1-0, 5) の組成を有する請求項4記載の方法。

6. 前記エッチストップ層を形成する段階がケイ素とともに1つ別の非鉄元素との合金の層を付着させることからなる請求項1記載の方法。

7. 前記合金がケイ素-ゲルマニウム合金からなる請求項6記載の方法。

8. 前記合金がケイ素-スズ合金からなる請求項6記載の方法。

9. 前記合金がケイ素-鉛合金からなる請求項6記載の方法。

10. ケイ素キャップ層を機械的基板に結合する前記段階が以下のその他の段階:

前記ケイ素キャップ層の露出面に二酸化ケイ素の層を形成し:

前記機械的基板の露出面に二酸化ケイ素の層を形成し:

上記二酸化ケイ素の両層を接触させ; そして上記二酸化ケイ素の両層間に結合を形成するためにそれらの両層を加熱する

からなる請求項1記載の方法。

11. ケイ素キャップ層を機械的基板に結合する前記段階が以下の段階:

前記ケイ素キャップ層の露出面に二酸化ケイ素の層を形成し:

二酸化ケイ素の前記層と前記機械的基板を接触させ; そして

## 特表平4-506587 (2)

- 二酸化ケイ素の前記層と前記基板との間に結合を形成するためにそれらを加熱するからなる請求項1記載の方法。
12. ケイ素キャップ層を微細的基板に結合する前記段階が以下の段階：
- 前記微細的基板の露出面に二酸化ケイ素の層を形成し；
- 二酸化ケイ素の前記層と前記ケイ素キャップ層を接触させ；
- 二酸化ケイ素の前記層と前記ケイ素キャップ層との間に結合を形成するためにそれらを加熱するからなる請求項1記載の方法。
13. 1つまたはそれ以上のケイ素基板の少なくとも1つおよびエッチストップ層を除去する前記段階が以下の段階：
- 前記1つまたはそれ以上のケイ素基板の少なくとも1つの一部を酸蝕的に除去し；
- 前記1つまたはそれ以上のケイ素基板の少なくとも1つの残部および前記エッチストップ層の一部を選択的エッティング剤で選択的エッティングを行い；そして
- 前記エッチストップ層の残部を、該エッチストップ層を選択的に除去する第2のエッティング剤でエッティングを行うからなる請求項1記載の方法。
14. 前記1つまたはそれ以上の基板が少なくとも第1お
17. 前記段階がケイ素-鉛合金から構成されるように、前記イオンが鉛イオンからなる請求項1-5記載の方法。
18. 前記段階がケイ素-ゲルマニウム合金から構成されるように、前記イオンがゲルマニウムイオンからなる請求項1-5記載の方法。
19. 前記エッチストップ層が第1エッチストップ層であり、そして該エッチストップ層を形成する段階が以下の段階：
- 前記第1エッチストップ層の上にスペーサー層を形成し；
- 該スペーサー層の上にケイ素-ゲルマニウム合金からなる第2エッチストップ層を形成し；そして
- 該第2エッチストップ層の上にケイ素キャップ層を形成するからなり、そして
- 前記除去段階が、前記ケイ素キャップ層の下層部分を除去することなく、前記ケイ素基板ならびに前記第1および第2エッチストップ層を除去する、請求項1記載の方法。
20. 前記段階がケイ素-ゲルマニウム合金から構成されるように、前記イオンがゲルマニウムイオンからなる請求項1-9記載の方法。

### 明細書

#### 高い絶縁体上シリコン層の製造方法

##### 発明の背景

本発明は、絶縁体上シリコン構造を製造する方法、及び特にシリコン-ゲルマニウム合金を含む新規なエッチストップ(etch stop)を使用したそのような構造の製造に関するものである。

##### 背景の説明

超高速集積回路(VLSI)の現段階において、トランジスター及び半導体構造の寸法は1マイクロメートル以下に小さくなり、多くの新しい問題に取り組まなければならない。一般に、より大きな分離がデバイス層が必要とされる。CMOSを適用するため、この分離はラッテアップ(latch-up)を防止しなければならない。同時に、この増加された分離は、可能なチップ空間を犠牲にして提供されねばならない。

絶縁体上シリコン(SOI)技術は、この問題に取り組んだうちの特に見込みがある方法であることが明らかである。絶縁体上シリコン基板は、高速度、耐ラッテアップ性であり、反応遮過膜が大きいデバイスの製造に使用される。注入された微量元素による分離(SIMOX)は、現在のところ、シリコンをサファイアに置き換えるために最も十分に研究されたSOIシステムである。

特表平4-506587 (3)

この技術の一般的実施例は、B.J. Lineback, "SOIチップへの埋設酸化物の導入技術(Buried Oxide Marks Route to SOI Chips)", Electronics Week, Oct. 1, 1984, pp. 11-12による論文に示されている。

この論文に示されているように、酸素イオンは基板シリコン中に埋設酸化物層を形成するため、基板シリコン中に注入される。その後、注入物は2段階アニール化され、そのため、埋設酸化物上に積たわるシリコン部分は单結晶シリコンとなる。その後、積みの半導体デバイスは单結晶層上に形成される。下張りされた埋設酸化物は、構造するデバイス及び基板部分の間に分離を提供する。

SIMOXが見込みのある技術であるにもかかわらず、活性デバイス領域中の注入により発生した逆説配位は、材料の性能を制限する。さらに、粗悪な品質の埋設酸化物は裏側のチャネル漏電をもたらす。

SIMOXの代わりとして、絶縁体上シリコンの結合およびエッチバク(Bood and etch back silicon-on-insulator(BESOI))は、埋設酸化物における欠陥および電荷トランピング現象の少ない、よりきれいな酸化物/シリコンインクーフェースの利点を有する。

この材料はシードおよび/またはハンドルウエーハを酸化することにより発生し、2個のウエーハを結合することが引抜き行われる。活性デバイス領域は、豊富なフィルム厚さに折り重ね、及びエッティングによりシードウエーハ上に発生する。この技術は600nmのSOI

の製造に適当であるにもかかわらず、エッチストップの存在は500ロコまたはそれ以下の呼び厚みを持つSOIウエーハを達成するためには必須である。

シリコン中へ注入または注入により配位された大量のドープされた酸素領域は、効率的なエッチストップを作ると報告されており、そしてこれらの材料から製造されたCMOSデバイスが報告されている。シリコン膜技術はこれらの材料を製造するため独自の技術を使用する。酸素の利用における固有の課題は、酸素がシリコン中でドーパントであるということである。酸素の注入及び注入の両方はシリコンフィルムの残余のドーピングを生じる。また、イオン注入およびアニール化による酸素導入は、デバイス領域中、逆説配位の発生を結果として生じる。これは、これらの材料から製造されたデバイスの性能を制限する。

発明の要約

従って、本発明の目的は改善された絶縁体上シリコン(SOI)の製造方法である。

本発明のその他の目的は、最終シリコン層が実質的に均一で欠陥が無い絶縁体上シリコン方法を提供することである。

さらに本発明のその他の目的は、改善された絶縁体上シリコンの製造方法を提供することであり、該方法においては最終シリコン層のエッティングは最終シリコン層中の残存のドーパントおよび欠陥を残すことなく、より正

確に調節することができる。

本発明の他の目的は、500ロコまたはそれ以下の呼び厚みを有するSOIウエーハを生じることである。

これら、及び本発明の他の目的は、欠陥の無いデバイス領域を持つ薄い絶縁体上シリコン構造を形成する方法で實現される。ストレイドニッヂストップ層はシリコン基板上に形成され、該エッチストップ層はシリコングルマニウム合金からなる。ケイ素キャップ層がストレイドエッチストップ層上に形成された後、ケイ素キャップ層は機械的基板に結合される。最終的に、シリコンキャップ層の基礎となる部分を除去することなく、シリコン基板およびストレイドエッチストップ層は除去され、該ケイ素キャップ層の下の部分は薄い半導体層を形成するため機械的基板に残る。

古い方法に対する本発明の利点は、分子線エビタキシーまたは化学蒸着のような技術を使用し、それによって欠陥の導入を最小限にして、エッチストップがウエーハ上で成長することである。

エッチストップ層を生じる代替方法がゲルマニウムのイオン注入によるにもかかわらず、注入段階は必要ではない。さらに、ゲルマニウムがシリコン中で電気的に活性なドーパントでないので、残存のドーパントドーピングが引き続く工程の後に残らない。

本発明の他の目的、特徴及び利点は以下に記載され、請求項に示された好ましい実施例の詳細から当業者に

明らかであろう。

図面の簡単な説明

添付の図面に因して考慮するとき以下の詳細を参照することにより、より良く理解されるのと同様に本発明のより完全な評価、及びその付随する利点の多くは容易に得られるだろう。

図1はシードウエーハ(seed wafer)の説明図である。図2はハンドルウエーハ(handle wafer)の説明図である。

図3は一緒に結合されたシード及びハンドルウエーハの説明図である。

図4は、ラップ仕上げ及び剥きの後の図3の構造の説明図である。

図5は、シリコングルマニウム合金層に選択的にエッティングした後の図4の構造の説明図である。

図6は好ましい具体例のSOI構造の説明図である。

図7は本発明の第二の具体例の説明図である。

図8は本発明の第二の具体例の結果として得られたSOI構造の説明図である。

図9及び10は本発明の第三の具体例のシード及びハンドルウエーハの説明図である。

図11は、一緒に結合した後の第三の具体例のシード及びハンドルウエーハの説明図である。

図12は、第三の具体例の結果として得られたSOI構造の説明図である。

特表平4-506587 (4)

好ましい具体例の説明

図13は、本発明の第四の具体例のシードウェーハの説明図である。



発明の背景で述べた諸問題への解決は、「鏡面上シリコンの結合及びエッチバック（BESOI）技術」を使用する新しいフィルムシリコンの組立品中のエッチストップとして、成形材 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金ストレインド層（an as-grown  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloy strained layer）を使用することである。

このプロセスにおいて、シリコン基板上にストレインド層ケイ素-マグネシウム合金が、統合して厚さ可変のケイ素キャップが成長する。このキャップはデバイスが組立てられ、統合して結合され、薄くされ、そしてエッチバックされる傾斜であるので、キャップは欠陥を持たず純度ないことが重要である。

次に図面について特に図1について説明すると、組み込まれた（incorporated）エッチストップを備えるシリコンシードウェーハは次のように製造される。先ず、P又はヨドープ化シリコンウェーハ20が簡単なクリーニング操作を用いて清掃される。清掃されたウェーハ20は、次いでエピタキシャルシリコン又はゲルマニウムを成長させ得る系に入れられる。両分子ビームエピタキシー（MBE）及び化学蒸着（CVD）は、電気的に可変のエピタキシャル成長手段である。簡単に脱ガスし、ウェーハを成長チャンバに入れ、統合して700～1100度、より好ましくは750～850℃、そして最も好ましくは800～900℃に加熱することにより、そのシ

リコン酸化物モードで除去される。酸化物除去はシリコンフラックス中の加熱、又は希ガスイオンの衝撃（ポンパー）によっても可能である。

シリコン酸化層22は次いでウェーハ20上で成長する。本発明にとって必要ではないけれども、酸化層22はピッキング又はホールの無い平滑シリコン表面を得ることを助ける。この酸化層22は約650℃の温度で、100Å～1μm厚の厚さに成長する。酸化層22にとつて好ましい厚さは300～500Åである。エッチストップ層24は次いで酸化層22上で成長する。エッチストップ層24は分子ビームエピタキシー又は化学蒸着のような技術によりシードウェーハ中に成長させることができる。これらの成長技術は良く開発されており、シヤープなシリコン／合金インターフェースを発生させる。エッチストップ層24は $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金（X=0.1～0.5）であってよい。より好ましくはX=0.2～0.4である。好ましい具体例においてエッチストップ層24は $\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}$ 合金であり、酸化層22上に400～900℃より好ましくは500～800℃で成長させられる。エッチストップ層24の厚さは100～5000Åの間である。より好ましい厚さは200～700Åである。エッチストップ層24はケイ素と組み合ひ組のよう組の第IV族元素からなる合金で構成されていてもよい。

ケイ素キャップ層26は次いで厚さ200Å～1μm厚さのシリコンゲルマニウム合金上で成長する。ケイ素キ

ャップ層は、より好ましくは500～800℃で成長する。このエピタキシャルキャップ層26のドーピングタイプ及びドーピング濃度は、組立てられるデバイスにより決定される。この発明でケイ素キャップ層26は10Åの小ささまで成長させ得る。しかしながら、最近の技術で、1～2μmが実際の限度である。従来に統合して図1のシードウェーハは空温まで冷却され、成長系から除去される。

図2に示されているハンドルウェーハは、シリコンウェーハ20の表面を熱酸化して $\text{SiO}_2$ のSOI絶縁層32を生じさせることにより作られる。ウェーハ30上のA(100)フェースは $\text{SiO}_2$ に良好なインターフェースを、そして良好なアシントロピックエッチャビリティを提供する。シードウェーハのエピタキシャル層26もまた酸化されてその上に絶縁層を生じる。シードウェーハ及びハンドルウェーハは次いで図3に示すように互いに表面を重ねられ、そのため絶縁層26及び32が接触して絶縁層28を生じる。一方、図1のシードウェーハ又は図2のハンドルウェーハのどちらかのものが酸化されても図3の絶縁層28が生じる。酸化物層28及び32の厚さは、ハンドルウェーハとケイ素キャップ層26層の分離を達成するに必要とされる厚さに依存して変わり得る。これはSOI物質から組立てられる最終デバイスに依存するであろう。

表面のシード及びハンドルウェーハのいずれかは無効

### 特表平4-506587 (5)

である。シードウェーハ及び基板ウェーハは次いで、湿気又は乾燥酸素のどちらかの酸化ガス気中約700℃より高い温度で、被触しているウェーハをアニール化することにより結合される。ステーム中700～1000℃での結合は強い結合対を生じるであろう。代わりの結合技術はケニー(Kenny)への米国特許第3,332,187号及びアンティパス(Anypass)への米国特許第3,859,045号に記載されている。

結合対(bonded pair)のSi領域20は今となっては不必要である。その最初の用途はエピタキシャル層28の形成及び維持のためであった。余分なSi領域20は様々な方法の一つにより除去される。例えばそれは車輪により機械的に及び/又は化学研磨に続くフッ化水素-硝酸-酢酸(HNA)溶液中のエッチングにより除去される。HNAの使用は、書籍「セミコンダクター・シリコン(Semiconductor Silicon) 1973」(エレクトロケミカル・ソサイエティ(Electrochemical Society), プリントン(Prierton), ニュージャージィ(NJ), ハフ(Huff)及びバージェス(Burgess)著)に著してある“コントロールド・プリファレンシャル・エッティング・テクノロジー”という部題中、第3-2-6頁にムラオカラ(Murakata et al.)により詳述されている。このように大部分の余分なSi領域20は、ケイ素-ゲルマニウム合金エッチャーストップ層24上に約1～2μmのケイ素を残して除去

され、図4に示されているようにキャップ層26及びパルク領域30は底部層28により分離される。底部層22が使用されない場合、エッティング及び研磨後に1～2μmのSi層20が残るであろう。研磨後、図4のウェーハは洗浄され、そしてストレイン感受性エッティング浴中に置かれる。図4に示されているように底部層22を含む洗浄シリコン(1～2μm)は、ストレイン感受性又は選択エッティング液、例えば水酸化カリウム100g、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>4g及び水400ml中のプロパンール100mlからなるものを用いて、温度制御ロータリエッティングシステム中25℃でエッティングすることにより除去される。

例えば半ドープ化シリコン層20と底部層22は1.7～2.0nm/分の速度でエッティングすることを示していた。成長律Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>合金は、1.7:1よりも良い選択性で1nm/分の速度でエッティングすることを示していた。従って、エッティングがストレインド合金層24の表面に到達した時、かなりのエッティング速度を示す。それは5.0nmストレインド合金層24でエッチーストップ領域24の突破のために約1時間要する。従って、その時間間隔中、ウェーハはそれがキャップ層26にまでエッティングされる前に選択的エッティングから外されなければならない。

次に図5の構造は、ケイ素-ゲルマニウム合金層24を攻撃し選択的に除去する第二エッティングを残る。例え

ば第二エッティングは、比率1:1:4のアンモニア、過酸化水素及び水からなっていいよい。

その後、図6のSOI構造が様々な半導体構造を形成すべく更に加工されるために残る。

示されたエッティング速度及びこのエッチーストップ/エッティング液系の選択性は、2μmシリコンの除去と20nmの均一厚さを要請される薄化プロセスのために効果的である。本発明で使用され得る種々のエッティングについてもっと詳述するために、その他の結合方法及び他の機械的基板の代わりに、アバーナゼイ(Abernamthe et al.)に発行された米国特許第4,601,779号(1986年7月22日)が参考文献として本明細書に組み入れられる。

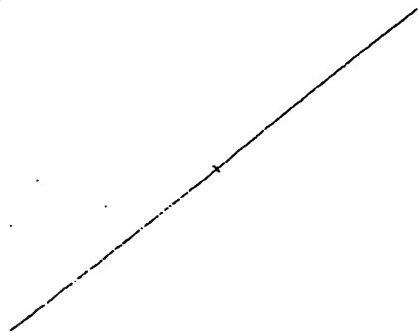


図7に示した第2の実施形態では、SOI-ウェーハは、増加した密度を持つ3次元集積回路を製造するためには重ねることができる。第1のシードウェーハは、その上に、底部層42、シリコン-ゲルマニウム・エッチーストップ層44、次いでシリコンキャップ層46を成長させたSi領域40を包含する。第2のシードウェーハはその上に底部層52、シリコン-ゲルマニウム・エッチーストップ層54、次いでシリコンキャップ層56を成長させたSi領域50を包含する。基板ウェーハは、シリコンウェーハ60を包含しそれは環化されてその両側の表面上にSiO<sub>2</sub>の絶縁層61と63を形成する。第1のシードウェーハは基板ウェーハの絶縁層61に結合しておりそして第2のシードウェーハは基板ウェーハの絶縁層63に結合している。その構造物を製造するのに使用される工程は、好みしい実施形態で使用されたものと同じものである。異なるのは、第2のシードウェーハの形成とその次の、基板ウェーハの第2の環化された領域への結合のみである。上述の結合工程が終了した後、図7の構造は、次に、好みしい実施形態の図1-6に関して上述のようにエッティングされて層40、42、44、50、52、54が除去されそしてさらに加工するための図8の構造を残す。

図9に示してあるように、第3の実施形態では、シリコン基板70中へゲルマニウムイオンを埋設することにより、シリコン-ゲルマニウム・エッチーストップ層7

特表平4-506587 (6)

(epitaxially)に成長させてもよい。

別の方法としては、一つのエッチストップ層は配向成長的(epitaxially)に成長させそして他のエッチストップ層を堆積してもよく、またはその逆にしてもよい。

二つのエッチストップ層の使用は、そのホウ素エッチストップ層92により、換言すればシリコン層90とエッチストップ層92のエッチング速度の比率により、驚く程の高い選択性をもたらす。また、間隙層93とシリコン-ゲルマニウムエッチストップ層94を使用することにより、いかなるホウ素のチール(tail)も最少にならであろう。図1-3で示した加工工程は、図1-6中で示しそして説明したような第1の実施形態のそれらと同様である。従って、これらの加工工程の説明をここでは省略したい。

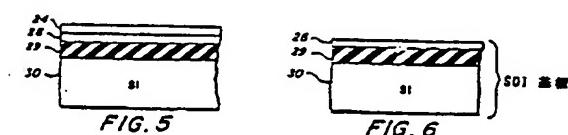
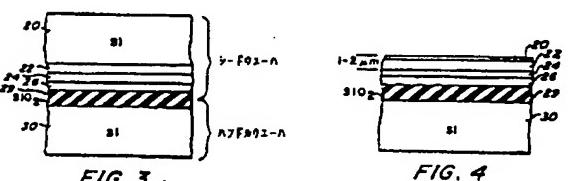
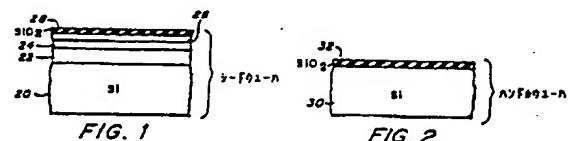
図1-3で説明してある第4の実施形態では、2層の分離しているエッチストップ層の組み合わせをシリコン基板中に成長せしめることができるだろう。例えば、ホウ素はシリコン基板90中に堆積でき第1のエッチストップ層92を形成し、次にゲルマニウムイオンの堆積により固定されたシリコン-ゲルマニウム合金の第2のエッチストップ層94を形成できるだろう。ホウ素イオンは、シリコン-ゲルマニウムエッチストップ層94の下側に第1のエッチストップ層92を形成するのに充分なエネルギーで堆積されるであろう。ホウ素とゲルマニウムイオンは酸化物層96の形成の前後に堆積してよい。別の方針としては、分離しているエッチストップ層92と94は、二つのエッチストップ層を分離している間隙層93と共に、MBEまたはCVDにより配向成長的

ことにより所望する程度に高く成長させることができ。エッチストップは、その材料中に成長し、それによって、エッチストップの堆積が不要なので、欠点のないデバイス領域の成長が可能になる。

ゲルマニウムはシリコン中では電気的に活性なドーパント(dopant)ではないので、デバイスの性質はイオン化したドーパントからのキャリヤー分散中心の存在により制限されるものではない。従って、補助デバイスは補助なしに組み立てられる。その上、バックチャンネル(back channel)は、宇宙および防衛技術の現存技術により簡単な方法で設計可能である。

この技術の別の用途は、X線マスクとして使用するためのシリコン層の作製も包含する。

本発明の多数の変更と変形は、上記の表示を考慮に入れば可能である。従って、付属の請求の範囲内で、本発明はここに特定期に記述がなくとも実現できるものとして理解できる。



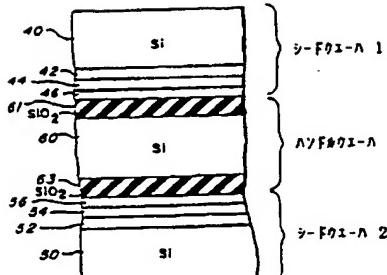


FIG. 7

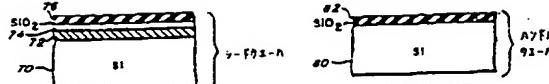


FIG. 9

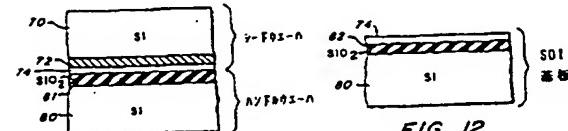


FIG. 11

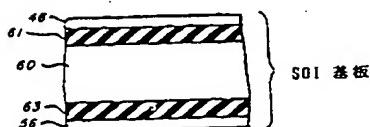


FIG. 8

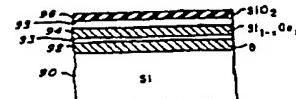


FIG. 13

特表平4-506587(8)

第1頁の続き

②発明者 ヒューズ, ハロルド エル.

アメリカ合衆国, ワシントン, デイー。シー。20375-5000, ネイ  
バール リサーチ ラボラトリー, コード 6816

③発明者 クブ, フランシス ジエー

アメリカ合衆国, ワシントン, デイー。シー。20375-5000, ネイ  
バール リサーチ ラボラトリー, コード 6813

特表平4-506587 (8)

第1頁の続き

②発明者 ヒューズ, ハロルド エル.

アメリカ合衆国, ワシントン, デイー. シー. 20375-5000, ネイ  
バール リサーチ ラボラトリー, コード 6816

②発明者 クブ, フランシス ジェー

アメリカ合衆国, ワシントン, デイー. シー. 20375-5000, ネイ  
バール リサーチ ラボラトリー, コード 6813

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**